ÜBER DIE

THIONYLAMINE

DER

ALIPHATISCHEN REIHE

SOWIE ÜBER DAS

THIONYLDIAETHYLHYDRAZON

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

GROSSHERZOGLICHEN

LANDESUNIVERSITÄT ZU ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

OTTO STORBECK

aus Hötensleben (Prov. Sachsen)

RUDOLSTADT

DRUCK DER FÜRSTLICH PRIV. HOFBUCHDRUCKEREI

F. MITZLAFF.

1893.

Referent:

Professor Dr. **Michaelis.**

Seiner theuren Braut

Frl. Margarethe Meyer

zu Braunschweig

als geringes Zeichen

aufrichtiger Liebe und Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0234

In den letzten zwei Jahren ist die Art der Einwirkung des Thionylchlorids auf aromatische Verbindungen wesentlich aufgeklärt worden.

Die Versuche, das in dem Thionylchlorid enthaltene Radikal SO, das Thionyl, ähnlich dem CO, dem Carbonyl, in die organischen Körper einzuführen, waren von den schönsten Resultaten begleitet.

Das Verdienst, das Thionylchlorid als Reagens in die organische Chemie eingeführt zu haben, gebührt A. Michaelis, welcher auch durch seine vereinfachte Methode der Darstellung aus Chlorschwefel diesen Körper leichter zugänglich machte.

Früher gewann man das Thionylchlorid aus Phosphorpentachlorid und schwefliger Säure. Diese Art der Darstellung hat aber, abgesehen von dem unangenehmen Arbeiten mit schwefliger Säure, welche bekanntlich Augen und Respirationsorgane sehr angreift, den Uebelstand, dass sich das Thionylchlorid von dem sich nebenbei bildenden Phosphoroxychlorid schwierig trennen lässt, so dass eine Verunreinigung mit letzterem sehr störend wirken kann.

Aus diesem Grunde glaubte Persoz*) im Jahre 1849, dass das Produkt seiner Einwirkung von schwefliger Säure auf Phosphorpentachlorid ein konstantes Additionsprodukt seiner Componenten sei.

Unabhängig von dem französischen Chemiker kam Kremers**) in demselben Jahre zu einem ähnlichen Resultat, er nannte die von ihm erhaltene Verbindung schwefligsaures Phosphorchlorid und gab nach seinen Analysen diesem Gemisch, als das es sich später herausstellte, die Formel PCl^5. 2 SO^2. Es

*) Comptes rendus de l'Acad. des Sciences 28. 86.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 70. 297.

wird nämlich von der Flüssigkeit, die sich nach der Gleichung $PCl_5 + SO_2 = POCl_3 + SOCl_2$ bildet, noch 1 Molekül schweflige Säure absorbirt, welches beim Destilliren allmählich entweicht.

In seinen Eigenschaften stimmte dieser Körper mit dem Thionylchlorid schon vielfach überein. Er beschreibt ihn als eine farblose, stark wasseranziehende Verbindung, welche wegen ihrer sehr lichtbrechenden Kraft dem Schwefelkohlenstoff ähnlich sei.

Nur der Siedepunkt, den er bei 100° angiebt, war zu hoch gesetzt, und erklärt sich hieraus die Thatsache, dass er das eigentliche Reaktionsprodukt unentdeckt liess.

Erst Schiff*) war es im Jahre 1857 vorbehalten, den richtigen Verlauf der Reaktion aufzuklären. Er unterwarf die bei 100° siedende Verbindung von Kremers einer nochmaligen, fraktionirten Destillation und fing nur das bei etwa 82° Uebergehende auf. Diese Flüssigkeit gab nur noch eine schwache Reaktion auf Phosporsäure, während der höher siedende, etwa bei 110° übergehende Theil sich als Phosphoroxychlorid erwies. Eine Schwefelbestimmung führte ihn zu der Formel $SOCl^2$, er nannte dieses Thionylchlorid, indem er die schweflige Säure als Verbindung eines zweibasischen Radikals, des Thionyl, SO, betrachtete, als dessen Chlorid er die gefundene Verbindung auffasste.

Schiff untersuchte schon damals die Einwirkung von Thionylchlorid auf Ammoniak und Anilin, jedoch kam er bei ersterer Einwirkung zu einem unrichtigen Resultat; er hielt den entstandenen Körper für Thionylamid $SO < \begin{matrix} NH^2 \\ NH^2 \end{matrix}$ entsprechend der Gleichung $4\,NH^3 + SOCl^2 = SO < \begin{matrix} NH^2 \\ NH^2 \end{matrix} + 2\,NH^4Cl$, während A. Michaelis**) denselben später als ein Gemisch von Chlorammonium, Schwefelstickstoff, schwefligsaurem und polythionsaurem Ammoniak erkannte. Auch Mente***) wiederholte den Versuch mit Ammoniumcarbonat, um zum Thionylamid zu gelangen, jedoch ebenfalls resultatlos. Ob letzteres überhaupt

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 102. 111.

**) Michaelis, Anorg. Chemie I. 641.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 248. 262.

existenzfähig ist, werden die in neuster Zeit wieder aufgenommenen Versuche von A. Michaelis klarlegen.

Von der Untersuchung des Reaktionsproduktes mit Anilin nahm Schiff wegen seiner, wie er angiebt, „leichten Zersetzbarkeit“ Abstand; er vermuthete, dass sich ein dem Thionylamid entsprechendes Thionylanilid $SO < \begin{matrix} NH\,C^6H^5 \\ NH\,C^6H^5 \end{matrix}$ gebildet haben würde.

Carius*) erhielt bei der Untersuchung über das Verhalten des Halb- und Einfach-Chlorschwefels gegen Benzoesäure und Alkohole Thionylchlorid jedoch nur in so kleinen Mengen, dass es sich zur praktischen Darstellung nicht lohnte; er versuchte jedoch bei dieser Gelegenheit, eine Darstellungsmethode von reinem phosphorchloridfreien Thionylchlorid auszuarbeiten.

Bei den Untersuchungen über die Einwirkung von Halb- und Einfach-Chlorschwefel auf Benzoesäure glaubte er, da bei diesem Prozesse in Folge einer sekundären Reaktion schweflige Säure auftrat, dass sich auch neben dieser das derselben entsprechende Oxychlorid gebildet haben könnte. Er unterwarf die unter 100° übergegangenen Destillationsprodukte einer mehrfachen, fraktionirten Destillation und fing so eine kleine Menge bei 78°—83° auf, welche sich von dem Chlorschwefel durch ihre Farbe garnicht unterschied, nur der Umstand, dass einige Tropfen, mit Wasser geschüttelt, ziemlich bedeutende Mengen schwefliger Säure entwickelten, was bei reinem Chlorschwefel nicht der Fall ist, bestärkte in ihm die Vermuthung, eine Thionylchlorid enthaltende Flüssigkeit vor sich zu haben. Eine sogenannte Gemengeanalyse ergab, da er es mit keinem reinen Produkt zu thun hatte und das Thionylchlorid auch nicht für sich isoliren konnte, nur ungefähre Zahlen. Auch bei dem von ihm angestellten Versuch, Chlorschwefel im Ueberschuss auf absoluten Alkohol einwirken zu lassen, erhielt er durch wiederholte Fraktion ein von 50°—100° siedendes Reaktionsprodukt, aus welchem er wieder das zwischen 79° und 85° Uebergehende auffing.

Es war dies eine hellgelbe, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser unter starkem Erwärmen mischte,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 106. 303.

Schwefel abschied und schweflige- und Chlorwasserstoffsäure entwickelte.

Wurde mit Halbchlorschwefel derselbe Versuch ausgeführt, so ergab sich eine so geringe Ausbeute von zwischen 60° und 90° destillirender Substanz, dass eine fraktionirte Destillation nicht möglich war.

Es bildete sich bei beiden Einwirkungen Thionylchlorid neben Chloräthyl in den unter 50° siedenden Theilen und in den höher siedenden Antheilen schwefligsaures Aethyl neben unzersetztem Chlorschwefel.

Der Versuch, reines Thionylchlorid durch Einwirken von Phosphorsuperchlorid auf schwefligsaure Salze im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von 120° darzustellen, gelang nur in der Weise, dass Thionylchlorid neben Chlormetall und phosphorsaures Salz wohl entstand, aber es war auch nicht freier von Phosphoroxychlorid, als das von Schiff dargestellte.

Zu besserm Resultate führte die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf schwefligsauren Kalk, und zwar wandte er auf 3 Molek. schwefligsauren Kalk mindestens ebensoviel Phosphoroxychlorid an, wobei neben phosphorsaurem Kalk eine Flüssigkeit entstand, die etwa zu $^2/_3$ aus Thionylchlorid zusammengesetzt war und aus der sich leicht ein von Phosphoroxychlorid freies Destillat gewinnen lässt.

Mehrere Versuche, auf einfachere Weise das Thionylchlorid darzustellen, führten zu keinem günstigen Resultat.

Carius betrachtete den Chlorschwefel als eine dem Phosporsulfochlorid analog konstituirte Verbindung, welche Annahme ihm durch das Verhalten des Thionylchlorids bestätigt wurde.

Er wollte beweisen, dass sich der Halbchlorschwefel zum Thionylchlorid gerade so verhielte, wie das Phosphorsulfochlorid zum Phosphoroxychlorid. Es wäre demnach das Chlorid eines Radikals, welches da 1 Atom S enthielte, wo das Thionylchlorid 1 Atom O enthält und müsste demnach als das der schwefligen Säure entsprechende Sulfochlorid des Schwefels aufzufassen sein.

War diese Betrachtungsweise richtig, so müsste es gelingen, in dem Phosphoroxychlorid den Sauerstoff durch Schwefel zu substituiren und dieselbe Reaktion auch mit dem Thionylchlorid auszuführen.

Es war für diesen Zweck ein völlig reines Thionylchlorid erforderlich, weshalb er eben die verschiedensten Darstellungsmethoden ausprobirt hatte. Er verwandte das durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf schwefligsauren Kalk gewonnene zu seinem Versuch.

Zunächst erhitzte er Phosphoroxychlorid mit Phosphorsupersulfid im zugeschmolzenen Rohr auf 150° und erhielt so Phosphorsulfochlorid und Phosphorsäure. Auch beim Erhitzen von Thionylchlorid und Phosphorsupersulfid im zugeschmolzenen Rohr bis auf 150° erhielt er den O im Thionylchlorid durch S ersetzt, mit andern Worten Halbchlorschwefel.

Es war ihm somit beides gelungen, und wäre demnach der Halbchlorschwefel als ein Sulfothionylchlorid zu bezeichnen:

$$P^2S^5 + 5\,POCl^3 = P^2O^5 + 5\,PSCl^3$$

$$P^2S^5 + 5\,SOCl^2 = P^2O^5 + 5\,S^2Cl^2$$

Dies suchte später Prinz*) in seiner Arbeit: „Ueber die Constitution des Schwefelchlorürs“ zu widerlegen. Nach ihm entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Thionylchlorid hauptsächlich Phosphorsulfochlorid, Schwefeldioxyd und freier Schwefel, entsprechend der Gleichung:

$$2\,P^2S^5 + 6\,SOCl^2 = 3\,SO^2 + 4\,PSCl^3 + 9\,S$$

und durch Wechselwirkung des freien Schwefels mit Thionylchlorid, also nur als secundäres Product, Schwefelchlorür:

$$2\,SOCl^2 + 3\,S = SO^2 + 2\,S^2Cl^2$$

Das Thionylchlorid zerfällt bei dieser Reaktion wahrscheinlich, wie schon Böttger**) fand, in Vierfach-Chlorschwefel und Schwefeldioxyd und ersterer bildet dann mit dem Schwefel Halbchlorschwefel:

$$2\,SOCl^2 = SO^2 + SCl^4$$

$$SCl^4 + 3\,S = 2\,S^2Cl^2$$

Prinz untersuchte auch die Einwirkung des Thionylchlorids auf Schwefelwasserstoff. Er konstatirte hier ebenfalls eine sekundäre Reaktion, indem zunächst das Thionylchlorid in Vierfachchlorschwefel und schweflige Säure zerfällt, und der Chlorschwefel dann auf Schwefelwasserstoff einwirkt, dabei Salzsäure und Schwefel bildend.

*) Ann. d. Chem. 223. 355.

**) Ann. d. Chem. 223. 348.

$$2\,SO\,Cl^2 = S\,Cl^4 + SO^2$$
$$S\,Cl^4 + 2H^2S = 4\,H\,Cl + 3\,S.$$

Auch bei der Einwirkung auf Natriummercaptid trat dieselbe Spaltung des Thionylchlorids ein, so dass eine Verbindung von Schwefel und Schwefel nicht eintritt, sondern die Einwirkung so vor sich geht, als wenn das Thionylchlorid aus $S\,Cl^4 + SO^2$ zusammengesetzt wäre.

Im Jahre 1859 nahm Carius*) seine frühere Untersuchung mit Thionylchlorid wieder auf, indem er das Thionyl in organische Verbindungen einzuführen suchte. Er liess es auf die primären Alkohole, auf Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol einwirken und erhielt so die Schwefligsäureester entsprechend der allgemeinen Formel:

$$2\,R\,OH + SO\,Cl^2 = 2\,H\,Cl + SO(OR)^2$$

Auch die Einwirkung auf Phenol untersuchte er, ohne dass es ihm jedoch gelang, einen Phenoläther der schwefligen Säure zu isoliren.

In neuester Zeit**) hat man nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenol kein Thionylphenol $SO(C^6H^4OH)^2$, sondern neben harzigen, Cl und S enthaltenden Körpern, Dioxythiobenzole und noch näher zu untersuchende höher schmelzende Substanzen neben Salzsäure und schwefliger Säure sich bilden.

1867 setzte Gauhe***) die Versuche fort, indem er Thionylchlorid auf Cyansilber einwirken liess und so Schwefligsäurecyanid erhielt.

$$SO\,Cl^2 + 2\,Ag\,CN = SO{<}\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix} + 2\,Ag\,Cl.$$

Gauhe glaubte beim Kochen des Cyanids mit Säuren oder Alkalien eine der Mesoxalsäure analog constituirte Verbindung von der Formel $SO{<}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ zu erhalten, er erhielt jedoch mit Säuren Blausäure und schweflige Säure, mit Alkalien Cyankalium und schwefligsaures Kalium. Auf Zinkäthyl wirkt das Thionyl-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 111. 93.
**) Berl. Ber. 23. 491 c.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 143. 266.

chlorid ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, es bildet sich jedoch nicht, wie man erwarten sollte, Schwefligsäureäthyl, sondern Schwefeläthyl nach der Gleichung:

$$2\,SO\,Cl^2 + 3\,Zn\,(C^2H^5)^2 = 2\,Zn\,Cl^2 + Zn\,O + (C^2H^5)^2\,O + 2\,(C^2H^5)^2\,S.$$

Der Versuch, ein Chlorid der Phenylschwefligensäure durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzol zu erhalten, verlief resultatlos.

Im Jahre 1878 wiederholte Böttinger*) diese Versuche, indem er Thionylchlorid auf Benzol, Toluol und Naphtalin einwirken liess.

Jedoch glückte es auch ihm nicht, die Reaktion aufzuklären, er erhielt selbst bei Gegenwart von Chloraluminium bei der Einwirkung auf Benzol nur eine dunkle, harzige, wie er angiebt, „zur Untersuchung nicht einladende Masse."

Auch die Einwirkung auf Anilin, welche von Schiff schon vergeblich versucht war, gelang ihm nicht aufzuklären, obwohl er das eigentliche Reaktionsprodukt, das später von A. Michaelis entdeckte Thionylanilin, in Händen hatte. Er beschreibt es als „ein dunkles Oel, welches den charakteristisch stechenden Geruch des Chlorschwefels zeigt", liess es aber damit bewenden, ohne es einer näheren Untersuchung zu würdigen.

Eingehender beschäftigen sich Charles E. Colby und Mc. Loughlin**) mit der Untersuchung des Reaktionsproduktes von Thionylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium. Es gelang ihnen daraus eine feste krystallirte Substanz zu erhalten, welche das Phenylsulfoxyd oder das Thionylbenzol von dem Schmelzpunkt 70,5° darstellte. Die Reaktion ging nach der Gleichung:

$$2\,C^6H^6 + SO\,Cl^2 = SO\,(C^6H^5)^2 + 2\,HCl$$

vor sich.

Parker***) erhielt aus dem Toluol unter denselben Bedingungen das p—Tolylsulfoxyd, welches rein weisse, lange flache Krystalle darstellt von dem Schmelzpunkt 92°.

*) Berl. Ber. XI. 1407b.

**) Berl. Ber. 20. 195a.

***) Berl. Ber. 23. 1845a.

$$2\,C^6H^5CH^3 + SO\,Cl^2 = (C^6H^4CH^3)^2SO + 2\,HCl.$$

K. Heumann und P. Köchlin*), angeregt durch die Böttinger'schen Versuche, glaubten durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Quecksilberderivate der Kohlenwasserstoffe zu günstigeren Resultaten zu gelangen, als durch die direkte Einwirkung. Sie erhielten so aus dem Quecksilberdiphenyl das Quecksilbermonophenylchlorid, wobei als Nebenprodukt ein schwefelhaltiges später erstarrendes Oel auftrat, das von ihnen jedoch weiter nicht untersucht wurde, jedenfalls aber das Phenylsulfoxyd, welches ebenfalls bei dieser Reaktion nach Parker entstehen soll, gewesen sein wird. Aus dem Quecksilberdinaphtyl erhielten sie das β-Chlornaphtalin.

Auch auf einige organische Säuren, wie Butter-, Benzoe- und Zimmtsäure, dehnten sie obige Reaktion aus, sowie auf paratoluolsulfonsaures Natrium, als Repräsentant der Salze organischer Sulfosäuren, sie erhielten stets die entsprechenden Chloride.

Heumann und Köchlin studirten auch das Verhalten des Thionylchlorids bei höherer Temperatur und fanden, dass seine Beständigkeit erst bei 442°, der Temperatur des siedenden Schwefels, aufhört, dass dann ein Zerfall stattfindet, welcher sich durch die Gleichung

$$4\,SO\,Cl^2 = S^2Cl^2 + 2\,SO^2 + 3\,Cl^2$$

ausdrücken lässt.

Noch bei 134° zeigt das Thionylchlorid normale Dampfdichte, weicht hierdurch also von den Chloriden der Schwefelsäure mit denen es sonst in seinen Reaktionen vielfache Analogie zeigt, ab, da diese bei Temperaturerhöhung sich leicht spalten.

Mc. Murtry**) liess Thionylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung auf Quecksilberthiocyanat einwirken, indem er es in einer verschlossenen Flasche einige Zeit sich selbst überliess.

Im Vacuum blieb nach Verdunstung des Schwefelkohlenstoffes ein orangenrothes, amorphes Pulver, das Thionylthiocyanat $SO(SCN)^2$ zurück, welches eine äusserst beständige

*) Berl. Ber. 16. 1625a.

** Berl. Ber. 22. 136c.

Thionylverbindung darstellt, indem es sich indifferent gegen heisses Wasser und selbst gegen heisse verdünnte Säuren verhält.

Er behandelte auch den bei dieser Einwirkung in Schwefelkohlenstoff unlöslich gebliebenen Rückstand mit heissem Wasser und erhielt so beim Erkalten das Quecksilberchlorthiocyanat $HgClCNS$, zu welchem er auch gelangte, als er auf ein Gemisch von 5 Th. Quecksilberthiocyanat und 7 Th. Quecksilberchlorid heisses Wasser einwirken liess.

Obgleich mit dem Thionylchlorid, wie aus dem Angeführten ersichtlich ist, vielfach operirt worden ist und es auch, wie die Versuche von Carius, von Colby und Loughlin und Parker zeigen, gelungen war, das Thionyl in die organischen Verbindungen einzuführen, gelangte es doch erst zu seiner vollen Bedeutung durch die in letzter Zeit von A. Michaelis und seinen Schülern ausgeführten Versuche. Dieser Forscher*) kam durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin und Aethylphenylhydrazin zu Verbindungen, welche an Stelle der beiden Wasserstoffatome in der Amidogruppe den Rest SO, das Thionyl, enthielten, die also die Zusammensetzung

$$C^6H^5NHN{:}SO \text{ und } C^6H^5NC^2H^5N{:}SO$$

besassen.

Diese Reaktion wurde durch A. Michaelis und J. Ruhl**) auf eine grosse Reihe von Hydrazinverbindungen ausgedehnt. Hiernach unterzog A. Michaelis und E. Godchaux***) die tertiären, aromatischen Amine der Einwirkung des Thionylchlorids und fanden hierbei, dass der Verlauf der Reaktion ein anderer war, wie bei den Hydrazinen, man erhielt keine Thionylverbindungen, sondern Thioverbindungen, indem das Thionylchlorid eine Spaltung erleidet in Zweifach-Chlorschwefel und Sulfurylchlorid nach der Gleichung:

$$2\,SOCl^2 = SCl^2 + SO^2Cl^2,$$

wobei erstere Verbindung die Veranlassung zur Bildung von Thioverbindungen, letztere Sulfosäurechloride gab. Man erhielt das Sulfosäurechlorid aber nicht als solches, sondern als freie

*) Berl. Ber. 22. 2228 b.

**) Rostocker Inaug. Diss. 1891.

***) Berl. Ber. 23. 553 a.

Säure; wahrscheinlich geht das Chlorid erst bei der weiteren Behandlung in die Säure über.

Einen ähnlichen Zerfall des Thionylchlorids habe ich schon vorn bei dem Versuche von Prinz erwähnt, es verhielt sich dasselbe dort gerade so, als wenn es in Vierfach-Chlorschwefel und schweflige Säure zerfiele.

Auch durch Wechselwirkung von Thionylchlorid und Acetessigester (Michaelis und Philips*) entsteht ebensowenig, wie bei den tertiären Aminen eine Thionylverbindung, es findet auch hier stets Bildung von Thioverbindungen statt.

Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die sekundären Amine entstehen, jedoch nur bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Thionylverbindungen. Sonst war weder im Filtrat, noch neben dem ausgeschiedenen, salzsauren Satz ein einigermassen charakteristischer Körper nachzuweisen. A. Michaelis und E. Godchaux**) stellten auf diese Weise das Thionylmonomethylanilin dar $SO < \begin{matrix} C^6H^4NHCH^3 \\ C^6H^4NHCH^3, \end{matrix}$ welches durch Behandeln der salzsauren Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit in die Nitrosoverbindung

$$SO < \begin{matrix} C^6H^4NCH^3NO \\ C^6H^4NCH^3NO \end{matrix}$$

und durch Reduktion mittelst met. Natrium in alkohol. Lösung in die Thioverbindung übergeführt werden konnte.

$$S < \begin{matrix} C^6H^4NHCH^3 \\ C^6H^4NHCH^3. \end{matrix}$$

Durch Einwirkung von Schwefel auf Monomethylanilin entsteht keine Thioverbindung sondern thiazolartige Körper (Möhlau und Krohn)***).

Nach diesen schönen Resultaten, die durch Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre und sekundäre Amine erhalten worden waren, lag es nahe, den Böttinger'schen Versuch nochmals wieder aufzunehmen, um bestimmt feststellen zu können, ob mit primären Aminen überhaupt keine Reaktion stattfände.

*) Berl. Ber. 23. 561a.
**) Berl. Ber. 23. 3019b.
***) Berl. Ber. 21. 59.

Der Versuch wurde von A. Michaelis und Herz*) in ähnlicher Weise wie von Böttinger ausgeführt, und war dieses Mal von Erfolg begleitet, indem er zur Entdeckung des Thionylanilins führte. Kurz darauf stellten Michaelis und Hümme die substituirten Thionylaniline, Michaelis und Herz die Thionyltoluidine und Michaelis und G. Junghans**) die Thionylverbindung der höheren Homologen des Anilins dar. Es wurde das asymetrische ortho-Thionylxylidin, das para- und meta-Thionylxylidin, ferner das Thionylmesidin, das Thionylpseudocumidin und das Thionylphenetidin erhalten.

Durch diese glänzenden Resultate war A. Michaelis im Stande, den Satz aufstellen zu können: „Die primären Amine sind dadurch charakterisirt, dass sich in ihnen die beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome leicht durch Thionyl ersetzen lassen."

Es war nun meine Aufgabe, zu beweisen, ob dieser Satz auch auf die primären Amine der aliphatischen Reihe Anwendung fände. Ich unterzog mich daher auf Anregung des Herrn Professor Dr. Michaelis der Arbeit, die Einwirkung von Thionylchlorid auf die aliphatischen Amine klarzulegen und erlaube mir im Nachstehenden meine Resultate hierüber wieder zu geben.

Zuvor sei es mir noch gestattet, kurz auf die Darstellung des Thionylchlorids einzugehen.

Bei der Darstellung von Thionylchlorid hatte Carius***) zur Erlangung einer guten Ausbeute aus Phosphorpentachlorid und schwefliger Säure vorgeschlagen, mindestens 1 Kilo des ersteren auf einmal in Arbeit zu nehmen. Trotzdem giebt Gauhe†) an, dass er aus dieser Menge nur 200,0 ziemlich reines Thionylchlorid erhalten habe, von Spuren Phosphoroxychlorids sei selbst die verhältnissmässig geringe Ausbeute nicht zu befreien gewesen; der Theorie nach müsste man 600,0 erhalten haben.

---

*) Berl. Ber. 24. 745a.
**) G. Junghans, Inaug. Diss. R. 1892.
***) Ann. d. Chem. u. Ph. 111. 94.
†) Ann. d. Chem. u. Ph. 143. 263.

Die Hauptschwierigkeit beruht in der Trennung des Thionylchlorids von dem schon bei 110° siedenden Phosphoroxychlorid, und wird durch vielfache Fraktion die Ausbeute eben so gering.

Wie störend die Verunreinigung von Phosphoroxychlorid wirken kann, zeigt Gauhe bei seiner oben erwähnten Einwirkung auf Cyansilber.

Das unter Anwendung phosphoroxychloridhaltigen Thionylchlorids erhaltene Product krystallisirt schwer, ist schmierig, zersetzt sich leicht, während das bei Anwendung von reinem Thionylchlorid erhaltene reine Thionylcyanid SO $(CN)^2$ gut krystallisirt und viel beständiger ist.

Allen diesen Uebelständen wurde von A. Michaelis*) abgeholfen, als er im Jahre 1873 bei Gelegenheit eines Beweises, dass der Vier- und Zweifachchlorschwefel chemische Verbindungen seien, eine Methode entdeckte, reines Thionylchlorid darzustellen.

Man nahm früher an, dass Vier- und Zweifachchlorschwefel Einfachchlorschwefel seien, welcher überschüssiges Chlor absorbirt enthielte. Michaelis bewies in seiner Abhandlung: „Ueber die Chloride und Oxychloride des Schwefels", dass der Chlorschwefel bei niedriger Temperatur so viel Chlor aufzunehmen vermag, als der Formel SCl^4 entspricht.

Um nun noch bestimmter festzustellen, dass die analysirte Verbindung in der That eine chemische im engeren Sinne sei, führte er nach seiner Definition: „Chemische Verbindungen liegen allemal dann vor, wenn sich aus der fraglichen Substanz ein anderweitig als chemische Verbindung charakterisirter Körper durch doppelte Umsetzung erhalten lässt", den Vierfachchlorschwefel in ein direktes Derivat desselben, in das Thionylchlorid über und bewies dies durch Zahlen.

Ich benutzte diese Methode zur Herstellung des Thionylchlorids, welches ich zur Ausführung meiner Arbeit bedurfte und verfuhr in folgender Weise:

Den gewöhnlichen Chlorschwefel $S^2 Cl^2$ stellte ich mir dar durch Ueberleiten von trockenem Chlor über geschmolzenen

*) Ann. d. Chem. u. Ph. 170. 1.

Stangenschwefel, der sich in einer tubulirten Retorte befand, die mit einer gekühlten Vorlage — ebenfalls tubulirt zur Entweichung des überschüssigen Chlors — in Verbindung stand und reinigte denselben durch Destillation über Schwefel.

Zu der in einer Eismischung sich befindenden Menge abgewogenen Chlorschwefel $S^2 Cl^2$ leitete ich nun so viel trocknes Chlor, bis die Gewichtszunahme der Formel $S Cl^2$ entsprach. Darauf vertauschte ich die Eismischung mit gewöhnlichem Eiswasser und leitete nun aus einer Retorte Schwefelsäureanhydrid hinzu.

Ich wandte nicht das reine Schwefelsäureanhydrid an, weil sich damit nicht gut arbeiten lässt, sondern benutzte die käufliche, rauchende, krystallisirte Schwefelsäure, welche 40% SO^3 enthält.

Unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure und Chlor geht die Reaktion vor sich. Man kann sich den Prozess durch folgende Gleichungen vollzogen denken:

I. $S Cl^2 + SO^3 = SO Cl^2 + SO^2$

II. $S Cl^4 + S^2 O^6 = SO Cl^2 + S^2 O^5 Cl^2$.

Vorwiegend verläuft er jedoch nach der ersten Gleichung.

Wie Gleichung II anzeigt, bildet sich nebenbei auch etwas Pyroschwefelsäurechlorid, das auch noch durch weitere Einwirkung des gebildeten Thionylchlorids auf Schwefelsäureanhydrid entstehen kann.

$$2 SO^3 + SO Cl^2 = S^2 O^5 Cl^2 + SO^2.$$

Die Trennung hiervon ist bei der fraktionirten Destillation sehr leicht, da das Pyroschwefelsäurechlorid bei 145° siedet. Das erhaltene Produkt unterwarf ich nun einer mehrfachen Fraktion und erhielt so 1250 Gramm vollständig reines Thionylchlorid, was nach den angewandten Mengen Einfach-Chlorschwefel und krystallisirter Schwefelsäure einer Ausbeute von circa 75% entsprach.

Versuche, die ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Michaelis anstellte, durch Einwirkung von Chlor auf den käuflichen Chlorschwefel, in welchem chlorsaures Kali suspendirt war oder von gasförmiger Salzsäure, verliefen, sowohl in der Kälte, wie bei höherer Temperatur ausgeführt, ohne besondere Resultate.

Schliesslich sei von anderen Darstellungsmethoden des Thionylchlorids noch Folgendes erwähnt:

Würtz*) leitete den Dampf des Unterchlorigsäureanhydrids in Chlorschwefel, welcher Schwefel suspendirt enthielt, und zwar nur so lange, dass noch kleine Mengen von Schwefel übrig blieben.

Das gebildete Thionylchlorid lässt sich vom Chlorschwefel durch fraktionirte Destillation leicht trennen. Die Einwirkung des Unterchlorigsäureanhydrids auf den Schwefel ist so energisch, dass das flüssige Anhydrid sofort explodiren würde, wenn nicht die Reaction durch eine indifferente Flüssigkeit gemässigt worden wäre.

Wegen der Unbeständigkeit des Unterchlorigsäureanhydrids hat diese Methode nur theoretisches Interesse.

Auch wenn man den Dampf von wasserfreier unterchloriger Säure zu stark erkalteten Schwefelblumen oder in Schwefelkohlenstoff, welcher noch Schwefel enthält, leitet, entsteht Thionylchlorid neben Chlorschwefel.

Schützenberger**) erhielt es auch aus reinem Schwefelkohlenstoff mittelst Unterchlorigsäureanhydrid.

Auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf organische Sulfosäuren z. B. Benzolsulfosäure***)

$$C^6H^5SO^2Cl + PCl^5 = C^6H^5Cl + SOCl^2 + POCl^3,$$

oder auf Sulfurylchlorid mittelst Phosphortrichlorid

$$SO^2Cl^2 + PCl^3 = SOCl^2 + POCl^3$$

oder durch molekulare Umlagerung von Schwefeloxtetrachlorid†)

$$S^2O^3Cl^4 = SO^2Cl^2 + SOCl^2$$

erhält man Thionylchlorid.

Die praktischste und in Betreff ihrer Ausbeute auch am lohnendste Darstellung ist die oben beschriebene von A. Michaelis angegebene Methode.

Aus den angeführten Zahlen können die grossen Vortheile ersehen werden, welche diese Methode vor sämmtlichen andern voraus hat.

*) Ann. d. Chem. u. Ph. 139. 375.

**) Michaelis. Anorg. Chem. I. 641.

***) Berl. Ber. 1872. 875.

†) Ann. d. Chem. u. Ph. 170. 1.

Das erhaltene Thionylchlorid siedete konstant zwischen 78° und 80° und bildete eine schwach gelbliche, an der Luft rauchende, an feuchter Luft sich leicht zersetzende Flüssigkeit, dabei in Salzsäure und schweflige Säure zerfallend.

$$SO\,Cl^2 + H^2O = SO^2 + 2\,HCl.$$

Die Konstitutionsformel des Thionylchlorid ist $SO < \begin{matrix} Cl \\ Cl, \end{matrix}$ es ist demnach aufzufassen als das Clorid der symmetrischen schwefligen Säure $SO < \begin{matrix} OH \\ OH, \end{matrix}$ die mit der gewöhnlichen schwefligen Säure, welcher die unsymmetrische Formel HSO^2OH zukommt, isomer ist.

I.

Einwirkung von Thionylchlorid auf aliphatische Amine.

Thionyläthylamin.

$CH^3CH^2N = SO.$

Da in den salzsauren Salzen der aliphatischen Amine die Salzsäure fester mit der Base verbunden ist, wie in der aromatischen Reihe, so wirkt auch Thionylchlorid auf das Salz nicht oder doch nur sehr wenig ein. Ich musste daher, um obige Verbindung darzustellen, vom reinen, wasserfreien Aethylamin ausgehen.

Dreissig Gramm des letzteren wurden in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz stark abgekühlt und zu dem mehrfachen Volumen ebenfalls stark abgekühlten, völlig wasserfreien Aether hinzugefügt, was ohne Verlust geschehen kann. In diese Lösung liess ich nun die berechnete Menge mit Aether verdünnten Thionylchlorids aus einem Scheidetrichter langsam unter sorgfältiger Kühlung und fortwährendem Umschütteln hineintropfen.

Trotz der starken Verdünnung war die Reaktion eine sehr lebhafte, jeder einzelne Tropfen hinzugefügtes Thionylchlorid erzeugte unter reichlicher Abscheidung von salzsaurem Aethylamin,

als weisse, feste Masse, ein starkes Zischen und Entwicklung von salzsauren Aethylamindämpfen.

Nachdem alles Thionylchlorid hinzugegeben war, liess ich den verschlossenen Kolben noch einige Zeit unter öfterem Umschütteln stehen, um den Niederschlag dichter zu machen, und filtrirte dann unter mehrmaligem Nachwaschen des Rückstandes mit Aether.

Ich erhielt so ein schwachgelbes Filtrat, das sich an der Luft sehr leicht unter Ausscheidung von schwefligsaurem Aethylamin trübt.

Da zum Auswaschen des als Nebenprodukt sich abgeschiedenen, salzsauren Aethylamins grössere Mengen von wasserfreiem Aether erforderlich sind, so ist es rathsam, das Filtrat mittelst Scheidetrichter, welcher luftdicht in den Kork des Fraktionskolbens eingepasst ist, portionsweise nach jedesmaligem Abdestilliren des Aethers zuzufügen.

Ausserdem kann man auf diese Weise von vornherein einen kleineren Fraktionskolben nehmen, aus welchem man dann direkt die Substanz destillirt.

Nachdem auf diese Weise sämmtlicher Aether auf dem Wasserbade langsam abdestillirt war, erhielt ich eine zwischen 60° und 75° siedende Flüssigkeit, deren Hauptmenge bei nochmaliger Destillation zwischen 70° und 73° überging.

Diese Fraktion ergab sich als das gesuchte Thionyläthylamin, dessen Bildung nach der Gleichung

$$3\,C^2H^5NH^2 + SOCl^2 = C^2H^5N{:}SO + 2\,C^2H^5NH^3Cl$$

verlaufen war.

Die Verbindung bildet eine farblose, an der Luft rauchende, die Haut etwas ätzende und bei 73° siedende Flüssigkeit, welche sich schon nach kurzer Zeit, in einigen Tagen, zersetzt, indem sie sich je nach der Länge der Zeit von gelb ins Dunkelbraune färbt und schliesslich als harzige Masse der Wandung des Gefässes so stark anhaftet, dass das Glas sehr schwierig davon gereinigt werden kann. Der Geruch ist ganz anders, wie der des Thionylanilins, er ist stechend, an Chlorkalk erinnernd.

Mit Wasser versetzt, tritt schon sofort unter Erwärmen Zersetzung ein, es bildet sich schwefligsaures Aethylamin. Diese

Bildung des Additionsproduktes der Aminbase mit Schwefeldioxyd tritt schon ein, wenn die Verbindung der feuchten Luft ausgesetzt ist.

$$C^2H^5N:SO + H^2O = C^2H^5NH^2, SO^2$$

Mit Silbernitratlösung scheidet sich schwefligsaures Silber ab.

$$C^2H^5N:SO + 2\,AgNO^3 + 2\,H^2O = AgSO^3 + HNO^3 + C^2H^5NH^3NO^3.$$

Mittelst Natronlauge bildet sich schwefligsaures Natron unter Rückbildung der Base.

$$C^2H^5N = SO + 2\,NaOH = C^2H^5NH^2 + SO^3Na^2$$

Auf Zusatz von Schwefelsäure tritt der Geruch nach schwefliger Säure auf.

Die Reaktion mittelst Natronlauge verläuft so glatt, dass ich vermittelst derselben den Schwefelgehalt quantitativ bestimmen konnte. Sie liefert auch zugleich den Beweis, dass das Thionyl mit dem Stickstoff verbunden ist, da unter Regenerirung des Amins der Rest SO als schwefligsaures Salz abgespalten wird.

Die Bestimmung wurde in der Weise vorgenommen, dass ich die in einem Wägegläschen abgewogene Menge Substanz in eine Stöpselflasche hineingleiten liess, in welcher sich einige Gramm einer aus metallischem Natrium bereiteten Natronlauge in dem Verhältniss von 1 : 15 befand. Durch vorsichtiges Neigen der Flasche liess ich die Natronlauge zur Substanz in das Wägegläschen hineinfliessen, es trat meist eine lebhafte Reaktion ein, so dass bei Anwendung von circa 0,5 Substanz eine so starke Erwärmung der Flasche eintritt, dass der Stöpsel herausgeschleudert werden kann.

Ich liess einige Zeit stehen und goss dann den Inhalt in eine Porzellanschaale, spülte mit Wasser nach und dampfte einige Zeit auf dem Wasserbade ein, bis das abgeschiedene Aethylamin verflüchtigt war; fügte dann einige Tropfen Brom hinzu und erhitzte abermals bis zur vollständigen Entweichung des überschüssigen Broms.

Auf Zusatz von Salzsäure wurde das als bromsaures- resp. Bromnatrium und als Bromwasserstoff gebundene Brom abermals frei, und erhitzte ich nun wieder, bis die Flüssigkeit farblos geworden war.

Das schwefelsaure Natron wurde mittelst Chlorbarium gefällt und als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

Die Analyse ergab:

Angewandte Substanz = 0,2874
Gefunden $BaSO^4$ = 0,7273
Gefunden S% = 34,74
Berechnet S% = 35,16.

Eine Verbrennung im geschlossenen Rohr mit gekörntem und pulverförmigen chromsauren Blei und vorgelegter reduzirter Kupferspirale gab folgende Resultate:

Verbrannt wurden 0,412 Substanz, welche
0,2134 Wasser und
0,4080 Kohlensäure
lieferten.

Erhalten: 5,75 H und 27,00 C.
Berechnet: 5,50 H und 27,59 C.

Eine genauere Analyse konnte wegen der leichten Zersetzbarkeit der Substanz, welche schon beim Abwägen im Wägegläschen vor sich gehen konnte, nicht erzielt werden. Eine Stickstoffbestimmung mittelst Platinchlorid als $PtCl^6(C^2H^5NH^3)^2$ war nicht möglich, da sowohl in Aether und in Alkohol, als auch in dem Gemisch beider beim Auswaschen zu viel in Lösung ging.

Thionyl-normal-Propylamin.

$CH^3CH^2CH^2N=SO.$

Es wurde diese Verbindung der vorigen analog dargestellt.

Auch hier verdünnte ich die angewandte Menge Propylamin mit Aether, wenn auch nicht so stark, wie beim Aethylamin, dessen Siedepunkt schon bei 18,7° liegt, während Normal-Propylamin erst bei 49° siedet, und liess dann ebenfalls die berechnete Menge mit wasserfreiem Aether verdünntes Thionylchlorid zufliessen. Ich nahm ungefähr das dreifache Volumen Aether als Verdünnungsgrad und benutzte auch dieselbe Verdünnung für das Thionylchlorid bei sämmtlichen Reaktionen.

Auch hier war die Einwirkung eine ziemlich lebhafte, so dass fortwährend starke Kühlung erforderlich war.

Unter denselben Erscheinungen wie beim Aethylamin bildete sich das Thionyl-normal-propylamin, es ging gleich nach den ersten Tropfen zugeflossenen Thionylchlorids die Ausscheidung des salzsauren Normalpropylamins vor sich.

Ich liess nun auch wieder eine Zeit lang stehen, filtrirte dann rasch ab, und wusch das salzsaure Salz sorgfältig mit Aether nach.

Nachdem derselbe völlig abdestillirt war, ging das Thionyl-normal-propylamin bei 103°—104° über. Es bildet eine bei 104° siedende farblose Flüssigkeit von stechendem, etwas erstickendem, an organische Chlorstickstoffverbindungen erinnernden Geruch, die sich schon etwas beständiger, wie die Thionyläthylverbindung zeigte.

Die Reaktion ging nach der Gleichung

$$3\,C^3H^7NH^2 + SOCl^2 = C^3H^7N:SO + 2\,C^3H^7NH^3Cl$$

vor sich.

Auf Wasser schwimmt es, bevor es sich allmählich mit gelblicher Farbe löst

$$C^3H^7N:SO + H^2O = C^3H^7NH^2.SO^2.$$

Die wässrige Lösung hinterliess beim Eindampfen einen gelben anfänglich zerfliesslichen Rückstand, welcher aber später nach längerem Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure fest wurde.

Die Reaktion mit Silbernitratlösung, Natronlauge und Schwefelsäure war dieselbe, wie beim Thionyläthylamin.

Die Schwefelbestimmung, welche ich, wie beim Thionyläthylamin, in einer Stöpselflasche ausführte, gab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz	=	0,4056
Gefunden $BaSO^4$	=	0,8908
Gefunden S%	=	30,15
Berechnet S%	=	30,47.

Eine Verbrennung im geschlossenen Rohr mit chromsaurem Blei und vorgelegter reduzirter Kupferspirale, zuletzt im Sauerstoffstrom, ergab folgendes Resultat:

Verbrannt wurden 0,2494 Substanz, die

0,1581 Wasser und

0,3083 Kohlensäure

lieferten.

Erhalten: 7,04 H und 33,7 C
Berechnet: 6,66 H und 34,2 C.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte von 0,1914 Substanz im Kohlensäurestrom und vorgelegter reduzirter Kupferspirale verbrannt 22,6 ccm Stickstoff bei 763 mm Druck und bei $18^0 = 13{,}69\,\%$ N.

Berechnet: 13,33
Gefunden: 13,69.

Eine zweite Bestimmung ergab aus
0,1316 g Substanz
15,4 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 764 mm und bei $18^0 = 13{,}58\,\%$ N.

Berechnet: 13,33
Gefunden: 13,58.

Die Formel

$$C^3H^7N = SO$$

verlangt:	Gefunden:
C: 34,28 %	33,7 %
H: 6,66 %	7,04 %
N: 13,33 %	13,58 %
S: 30,47 %	30,15 %.

Thionyl-iso-butylamin.

$(CH^3)^2\,CH\,CH^2\,N:SO.$

Bei der Darstellung von Thionylisobutylamin verdünnte ich zwanzig Gramm der Base, deren Siedepunkt bei 65,5°, also wieder etwas höher lag, als der des Normalpropylamins, mit dem doppelten Volumen Aether und liess das mit dem dreifachen Volumen verdünnte Thionylchlorid langsam zutröpfeln. Bei sämmtlichen Reaktionen nahm ich das Thionylchlorid immer in ganz geringer Menge im Ueberschuss, so dass eine Probe des Reaktionsproduktes auf blaues Lakmuspapier deutliche Rothfärbung hervorrief.

Ich liess nun wieder zur Vervollständigung der Reaktion ein bis zwei Stunden lang stehen und filtrirte dann schnell unter möglichster Vermeidung des Luftzutritts, wusch das salzsaure Isobutylamin mit Aether nach und vereinigte beides. Auch hier

trat während des Filtrirens wieder eine Trübung ein, herrührend von dem durch Zersetzung sich gebildeten schwefligsauren Salz. Ich goss das Filtrat von der sich schnell absetzenden, schwefligsauren Verbindung klar ab; ein nochmaliges Filtriren wäre zwecklos, da sich sofort wieder ein anderer Theil zersetzen würde und nur einen grösseren Verlust an Substanz zur Folge hätte, und destillirte den Aether auf dem Wasserbade herunter.

Bei der Destillation des Thionylisobutylamins stieg das Thermometer schnell von 60° auf 110°, und es ging zwischen 112° und 116° der grösste Theil der gesuchten Verbindung über, welcher, einer nochmaligen Fraktion unterworfen, ein konstant bei 116° siedendes Produkt ergab.

Das Thionylisobutylamin bildet eine farblose, sich fettig anfühlende Flüssigkeit von süsslich stechendem Geruche, welche auf die Haut gebracht, dieselbe laugenartig ätzt. Gegen Wasser zeigt sie sich ebenso unbeständig, wie die übrigen Thionylverbindungen.

Der Prozess verläuft nach der Gleichung:

$$3\,C^4H^9NH^2 + SOCl^2 = C^4H^9N:SO + 2\,C^4H^9NH^3Cl.$$

Eine Schwefelbestimmung mittelst Zersetzung der Substanz durch Natronlauge gab folgende Resultate:

Angewandte Substanz	= 0,735
Gefunden Ba SO^4	= 1,429
Gefunden $S^0/_0$	= 26,69
Berechnet $S^0/_0$	= 26,89.

Eine zweite Schwefelbestimmung ergab:

Angewandte Substanz	= 0,5974
Gefunden Ba SO^4	= 1,1634
Gefunden $S^0/_0$	= 26,73
Berechnet $S^0/_0$	= 26,89.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte von 0.4904 Substanz im Kohlensäurestrom und vorgelegter reduzirter Kupferspirale verbrannt

49,3 ccm Stickstoff bei 770 mm Druck und bei 14° = 11,98 $^0/_0$ N.

Berechnet: 11,76 $^0/_0$ N

Gefunden: 11,89 $^0/_0$ N.

Thionyl-normal-Amylamin.

$CH^3 CH^2 CH^2 CH^2 CH^2 N : SO.$

Zur Ausführung dieses Versuches verdünnte ich zwanzig Gramm (aus Capronamid erhaltenem) Normalamylamin mit dem doppelten Volumen Aether und 9.1 Gramm Thionylchlorid mit dem dreifachen Volumen und liess letzteres langsam unter denselben Bedingungen, die bei den früheren Versuchen beobachtet wurden, hineintropfen.

Thionylchlorid wirkt auf die aliphatischen Amine sehr lebhaft ein, es konnte aber eine geringe Abnahme mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt und höher liegendem Siedepunkt (Amylamin 103°) konstatirt werden, weshalb die Verdünnungsgrade dementsprechend gewählt wurden.

Die Ausscheidung von salzsaurem Salz ist bei allen Aminen eine so reichliche, dass bei Amyl- und Butylamin, wo die Verdünnung mit Aether nicht so gross war, der Kolbeninhalt breiförmig erstarrte, so dass vor der Filtration erst mit Aether verflüssigt werden musste.

Um durch das als Nebenprodukt in verhältnissmässig so grosser Menge gebildete, salzsaure Salz nicht zu viel Verlust zu erleiden, löste ich dasselbe in wenig Wasser und versetzte mit festem Aetzkali, wodurch die dem Salz entsprechende Base abgeschieden und durch Destillation wieder gewonnen werden konnte.

Ich filtrirte nun wieder vom abgeschiedenen, salzsauren Normalamylamin ab, wusch auf dem Filter mit Aether nach und entfernte letzteren durch Destillation auf dem Wasserbade.

Die Destillation der Verbindung bei gewöhnlichem Druck misslang, es trat völlige Zersetzung, Verkohlen des Kolbeninhalts ein.

Ich versuchte deshalb unter verminderten Druck Thionyl-normal-Amylamin zu erhalten und fand dabei folgende Druck- und Siedepunktverhältnisse.

Bei 65 mm Druck lag der Siedepunkt bei 90°, bei 60 mm bei 87°, bei 50 mm bei 85° und bei 45 mm Druck bei 80°.

Die Reaktion erfolgte nach der Gleichung:

$$3\,C^5H^{11}NH^2 + SOCl^2 = C^5H^{11}N : SO + 2\,C^5H^{11}NH^3Cl.$$

Das Thionyl-normal-Amylamin bildet eine farblose, nur sehr wenig stechende, von mehr angenehmem, fruchtätherartigen Geruche und wird, wie die übrigen Thionylamine, vom Wasser zersetzt.

Sämmtliche dargestellten Verbindungen erwiesen sich als sehr unbeständig, indem sie sich sowohl gegen Luft, als auch gegen Licht äusserst empfindlich zeigten.

In kleinen braunen Fläschchen mit eingeriebenen Glasstöpseln war es möglich, sie im Exsikkator eine Zeit lang aufzubewahren, jedoch trat auch hier mit einem Male Dunkelfärbung und Verharzung auf.

Zu den Analysen ist es deshalb erforderlich, die gewonnene Substanz sofort zu verwenden, wenn man genaue Resultate erzielen will, bei ein- bis zweitägigem Stehen muss man sie sonst vorher noch einmal der Destillation unterwerfen.

Ich gebrauchte stets die Vorsicht, das zur Analyse Bestimmte gleich direkt, wenn bei der Destillation der Siedepunkt konstant wurde, in ein tarirtes mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenes Wägegläschen aufzufangen, zu welchem Zwecke ich den Kühler in eine Spitze ausgezogen hatte, damit das Gläschen als Vorlage benutzt werden konnte: Ich zersetzte dann sofort mit Na OH in einer Stöpselflasche und konnte so gewiss sein, vor jeglichen Verlust an Substanz, der bei der heftigen Einwirkung des Na OH auf die Thionylverbindung durch Spritzen hätte entstehen können, geschützt gewesen zu sein. Ich fand stets bedeutende Abweichungen im Procentgehalt, wenn ich anders verfuhr, etwa vom Gesammtdestillat das zur Analyse Erforderliche entnahm.

Eine Verbrennung im geschlossenen Rohr mit Bleichromat und vorgelegter reduzirter Kupferspirale zuletzt im Sauerstoffstrom gab folgendes Resultat:

Verbrannt wurden 0,3368 Substanz, welche
0,2670 Wasser und
0,5527 Kohlensäure
lieferten.

Erhalten H = 8,80 und C = 44,7.
Berechnet H = 8,27 und C = 45,1.

Eine Schwefelbestimmung ergab:

Angewandte Substanz	=	0,5234.
Gefunden: $BaSO^4$	=	0,898.
Gefunden: $S^0/_0$	=	23,55.
Berechnet: $S^0/_0$	=	24,06.

Was die Constitution der Thionylamine betrifft, so ist es zunächst der glatten Umsetzung derselben mit Alkali in Amin und schwefligsaures Salz zufolge unzweifelhaft, dass das Thionyl an Stickstoff gebunden ist. Es ist nur fraglich, ob der Schwefel im Thionyl vier- oder zweiwerthig ist, d. h. ob den Thionylaminen die Constitution

$$RN : \overset{IV.}{S}O \text{ oder } RN < \begin{matrix} S \\ | \\ O \end{matrix}$$

zukommt.

Im letzteren Falle könnte man sie als geschwefelte Nitroverbindungen auffassen. Das ganze Verhalten spricht jedoch für die erstere Formel und ist dieselbe durch die von A. Michaelis und Godchaux ausgeführte Ueberführung des Thionylchlorids in Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid sehr wahrscheinlich geworden.

II.

Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylmethylamin oder Benzylamin.

Während bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre und sekundäre Amine Thionylverbindungen, auf tertiäre dagegen Thioverbindungen entstehen, wirkt Thionylchlorid auf obiges Amin, welches den Uebergang von den aliphatischen Aminen zu den aromatischen vermittelt, ganz anders ein, es bildet weder Thionyl noch Thioverbindungen, sondern als Hauptprodukt Bittermandelöl.

Der Prozess ist wahrscheinlich folgender:

$$3C^6H^5CH^2NH^2 + SOCl^2 = 2C^6H^5CH^2NH^3Cl + C^6H^5COH + NHS.$$

Es muss nach dieser Gleichung $^2/_3$ des angewandten Amins in salzsaures Salz und $^1/_3$ in Bittermandelöl übergehen, wenn der Verlauf der Reaktion der aufgestellten Formel entspricht.

Ich verfuhr bei der Darstellung in folgender Weise:

Fünf Gramm Benzylamin (3 Mol.) verdünnte ich mit 15 gr wasserfreiem Aether.

In diese Lösung liess ich 1,8 gr Thionylchlorid (1 Mol.) mit der doppelten Menge Aether verdünnt, unter Kühlung und fortwährendem Umschütteln tropfenweise zufliessen.

Die Reaktion war bedeutend weniger lebhaft, wie bei den aliphatischen Aminen, es genügte die Kühlung des Leitungswassers.

Nach den ersten Tropfen des zugeflossenen Thionylchlorids färbte sich der Kolbeninhalt tief gelb, eine Färbung, die auch dem abgeschiedenen salzsauren Salz anhaften blieb.

Ich liess den verschlossenen Kolben wieder circa 1—2 Stunden lang stehen und filtrirte dann unter mehrmaligem Nachwaschen des salzsauren Salzes mit Aether.

Der Aether wurde, wie bei den aliphatischen Aminen, wieder abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdämpfen übergetrieben. Ich schüttelte nun das wässrige Destillat mit Aether aus, trennte die ätherische Schicht von der wässrigen, trocknete mit Chlorcalcium und destillirte den Aether abermals ab.

Dann füllte ich in einen kleinen Kolben um, spülte mit Aether nach und erhielt nun, nachdem auch die letzten Spuren von Aether übergegangen waren, ein bei 179° siedendes Produkt, welches sich durch seinen charakteristischen Geruch, seinen Siedepunkt und sein Verhalten gegen Phenylhydrazin und Natriumbisulfit als Bittermandelöl auswies.

Aus den angewandten fünf Grammen Benzylamin erhielt ich 1,545,0 Bittermandelöl und 4,0 salzsaures Benzylamin, Zahlen, die den berechneten sehr nahe stehen, indem ich 1,666 gr C^6H^5COH und 4,3 gr $C^6H^5CH^2NH^3Cl$ hätte erhalten müssen.

Auch das im Kolben mit Wasserdämpfen nicht Uebergetriebene wurde ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt. Es wurden jedoch nur schmierige, harzige Produkte erhalten.

Je nach dem Verdünnungsgrad der Base mit Aether scheint das Produkt, welches sich neben Bittermandelöl wahrscheinlich noch bildet, ein anderes zu sein.

Bei Verdünnung von circa des Fünffachen der Base und des Thionylchlorids scheidet sich, nachdem der Aether von dem

Filtrat abdestillirt ist, ein fester Körper, jedoch nur in ganz geringen Mengen, aus, so dass es mir nicht möglich wurde, ihn zu analysiren. Ich erhielt nur einige Centigramme selbst bei Anwendung grösserer Mengen des Amins.

Bei Verdünnung von gleichen Mengen Aether, Amin und Thionylchlorid erhielt ich bei der in diesem Falle ziemlich lebhaften Reaktion als wahrscheinlich sekundäres Produkt einen rein weissen, äusserst leichten aus nadelförmigen Krystallen bestehenden Körper, der zwischen 176°—178° schmolz.

Bei stärkerer Verdünnung hatte ich einen schon bei 98° schmelzenden gelben Körper auf folgende Weise gewonnen.

Nachdem das Filtrat durch Destillation vom Aether befreit war, löste ich den dickflüssigen zum Theil festen Rückstand in absolutem Alkohol, goss diese Lösung aus dem Fraktionskolben in eine Krystallisirschaale und stellte diese in eine Eismischung.

Den abgeschiedenen festen Körper filtrirte ich ab, wusch mit einigen Tropfen absoluten Alkohol nach und löste den Filterrückstand in Aether, woraus nach freiwilligem Verdunsten desselben Krystalle von schmutziggelber Farbe neben Oeltröpfchen abgeschieden wurden. Erstere konnten mechanisch von dem ausgeschiedenen Oel leicht getrennt werden, und erhielt ich durch nochmaliges Lösen in heissem, absol. Alkohol beim Erkalten ein sich ausscheidendes rein gelbes sehr voluminöses Pulver, von dem nur der Schmelzpunkt festgestellt werden konnte. Auf das bei der Bildung von Bittermandelöl entstehende Nebenprodukt, komme ich bei der Einwirkung von Thionylanilin nochmals zurück.

III.

Zweite Darstellungsweise aliphatischer Thionylamine.

Thionylanilin und Aethylamin.

Bei weiteren Versuchen fand ich, dass sich die aliphatischen Thionylamine auch in anderer und ergiebigerer Weise erhalten

lassen. Es ergab sich, dass sich das Thionylanilin glatt mit den aliphatischen Aminen in Anilin und Thionylamin umsetzt.

$$C^6H^5N:SO + C^2H^5NH^2 = C^6H^5NH^2 + C^2H^5N:SO.$$

Obgleich ich diese Umsetzung nur bei dem Aethylamin nachgewiesen habe, gilt sie zweifellos für die ganze Reihe.

Auf fünf Gramm mit wasserfreiem Aether verdünntes Aethylamin liess ich 15,0 ebenfalls mit Aether verdünntes Thionylanilin aus einem Scheidetrichter langsam tropfenweise unter Kühlung zufliessen, und nachdem alles Thionylanilin zugegeben war, verschloss ich den Kolben und liess circa 1 Stunde lang stehen.

Die Operation ging ganz ruhig und glatt vor sich und war garnicht zu vergleichen mit der lebhaften Reaktion, welche bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Aethylamin statthatte.

Eine Umlagerung musste schon erfolgt sein, da Erwärmung wahrzunehmen war, und der Kolbeninhalt weder nach der Base noch nach Thionylanilin roch, es zeigte sich schon der charakteristische Geruch, welcher dem Thionyläthylamin eigen ist.

Aus dem Wasserbade destillirte ich den Aether ab und fing nun in fraktionirter Destillation von 60—70, von 70—80 und von 80—90° auf, das Zurückbleibende musste, wenn die Einwirkung erfolgt war, aus Anilin bestehen. Bei der Destillation war der Siedepunkt allerdings niedriger, es ging das Höhersiedende schon vor 183° über, jedoch rührte dies jedenfalls von Verunreinigungen her, da bei nochmaliger Destillation der Siedepunkt konstant bei 183° lag. Die Identität dieses Produktes mit Anilin wurde ausserdem auch noch durch die Chlorkalkprobe festgestellt. Auch die Destillation der von 60°—90° siedenden Antheile, die ich vereinigte, gaben erst nach zweimaligem Destilliren das reine, farblose, bei 73° siedende Thionyläthylamin.

Der Prozess ging nach der Gleichung:

$$C^2H^5NH^2 + C^6H^5N:SO = C^2H^5N:SO + C^6H^5NH^2$$

vor sich.

Es fand also eine einfache Wanderung der Thionylgruppe vom Anilin- zum Aethylaminrest statt, und war diese Darstellung, abgesehen von der viel besseren Ausbeute, eine viel leichtere und bequemere, als die mittelst Thionylchlorids.

Schwefelbestimmung:

Angewandte Substanz	= 0,6703.
Gefunden: $BaSO^4$	= 1,6921.
Gefunden: $S^0/_0$	= 34,65.
Berechnet: $S^0/_0$	= 35,16.

Thionylanilin und Benzylamin.

Da es mir bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylamin nur gelungen war, das Wesentlichste der stattgefundenen Reaktion aufzuklären, so schien es mir nicht ohne Interesse, mittelst Thionylanilin zu versuchen, weitere Aufklärungen zu finden.

Ich verfuhr in derselben Weise, wie beim Aethylamin, indem ich zu zehn Gramm mit wasserfreiem Aether verdünntes Benzylamin die berechnete Menge ebenfalls mit Aether verdünntes Thionylanilin zufliessen liess.

Es fand nur eine mässige Erwärmung statt, so dass das zeitweise Hineinstellen in kaltes Wasser zur Kühlung hinreichte.

Bei der Reaktion hatte sich ein fester Körper ausgeschieden, welcher abfiltrirt und mit Aether mehrmals ausgewaschen den Geruch nach Bittermandelöl zeigte.

Trotz Zerreibens in einer Reibschaale und häufigen Uebergiessens mit Aether, dann wieder Absetzenlassen und Abgiessen, war das anhaftende Bittermandelöl nicht zu beseitigen.

Beim Kochen mit Wasser schied es sich in kleinen Oeltröpfchen ganz deutlich aus. Da sich der Körper leicht in Wasser löst und schwierig wieder herauskommt, so blieb auch der Weg verschlossen, durch Auflösen und Ausschütteln mit Aether ihn vom Bittermandelöl zu befreien. Neben diesem Körper hatte sich Bittermandelöl und Anilin in reichlicher Menge gebildet.

Ich stellte nun zunächst die Gewichtsverhältnisse fest, um daraus ungefähr ersehen zu können, ob der Prozess nach der Gleichung:

$$C^6H^5CH^2NH^2 + C^6H^5N:SO:C^6H^5COH + C^6H^5NH^2 + NHS$$

verlaufen war.

Von dem Filtrat destillirte ich den Aether ab und nahm dann mit stark salzsäurehaltigem Wasser auf, schüttelte mit Aether aus und liess einen Tag lang über Chlorcalcium stehen.

Die salzsäurehaltige Flüssigkeit machte ich mittelst Natronlauge alkalisch und schüttelte abermals mit Aether aus. Mit festem Aetzkali versetzt, liess ich auch diesen ätherischen Auszug einen Tag unter öfterem Umschütteln stehen.

Nachdem ich von dem alkalischen Aetherauszug den Aether abdestillirt hatte, erhielt ich 8,15 gr bei 183° siedendes reines Anilin.

Mittelst Chlorkalkprobe wurde es ausserdem noch identificirt.

Den sauren Aetherauszug behandelte ich in ähnlicher Weise und erhielt 5,8 gr bei 179° siedendes Bittermandelöl, ausserdem noch mehrere Gramme höher über 360° siedende Produkte, welche, da qualitativ Schwefel nachgewiesen werden konnte, jedenfalls geschwefeltes Bittermandelöl darstellten.

Aus Aether umkrystallisirt, lag der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 76°, jedoch war sie so wahrscheinlich noch nicht in reinem Zustand und ist deshalb anzunehmen, dass der Schmelzpunkt noch einige Grade höher liegt.

Mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung gab dieser Körper ein bei 99° schmelzendes Umsetzungsprodukt.

Der Berechnung nach müsste ich 8,69 gr Anilin und 9,9 gr Bittermandelöl erhalten haben, was beim Anilin beinahe zutrifft, wenn man die Verluste, die beim Filtriren und mehrmaligen Umfüllen nothwendiger Weise entstehen, abrechnet. Beim Bittermandelöl war das Gewicht der ganzen Menge, die sich gebildet hatte, nicht festzustellen, da noch höher siedende Umsetzungsprodukte sich daraus gebildet hatte.

Auch die erhaltene Menge des festen Körpers 4,0 stimmte nach obiger Gleichung, es mussten 4,4 gr erhalten werden. Da jedoch beim Waschen mit Aether immer etwas in Lösung geht, so kann die Differenz dadurch seine Erklärung finden.

Eine Stickstoffbestimmung, die ich von dem festen Körper ausführte, gab bei Anwendung von 0,355 Substanz bei 9° und 739 mm Druck 39,6 ccm N = 13,8% N.

Eine zweite Stickstoffbestimmung gab ein ähnliches Resultat, ich erhielt von 0,1097 Substanz bei 10° und 741 mm Druck 13,2 ccm N = 14% N.

Die Schwefelbestimmungen ergaben:

I.

Angewandte Substanz = 0,2398
Gefunden Ba SO^4 = 0,6706
Gefunden $S^0/_0$ = 38,39.

II.

Angewandte Substanz = 0,1821
Gefunden Ba SO^4 = 0,5130
Gefunden $S^0/_0$ = 38,67.

Diese Zahlen stimmen annähernd, wenn man in Betracht zieht, dass der Körper von mechanisch anhaftendem Bittermandelöl nicht befreit werden konnte, auf die Formel $(NH^4)^2S^2O^3$, indem ich hierbei von der Annahme ausging, dass sich die Verbindung NHS bezw. $N^2H^2S^2$ (Nitril der Thioschwefelsäure) durch Aufnahme von Wasser, welches in Spuren im Benzylamin oder im Aether gewesen sein konnte, in das thioschwefelsaure Ammonium übergegangen war.

$$N^2H^2S^2 + 3H^2O = (NH^4)^2S^2O^3.$$

Bei der Reaktion mit Silbernitrat verhielt es sich auch ganz so, wie ein unterschwefligsaures Salz, schied auf Zusatz von Salzsäure Schwefel ab unter Bildung von Schwefeldioxyd und entwickelte, mit Natronlauge erwärmt, freies Ammoniak.

Die Analyse zeigte, dass für das thioschwefelsaure Ammonium das Verhältniss von Stickstoff zu Schwefel etwas zu gross, für das trithionsaure Ammonium dagegen etwas zu klein war.

Berechnet für		Gefunden		
$(NH^4)^2S^2O^3$	$(NH^4)^2S^3O^6$	I	II	Mittel
S = 43,24	42,10	38,39	38,67	38,53
N = 18,91	12,28	13,8	14,00	13,9

$N^2 : S^2$ in $(NH^4)^2S^2O^3 = 1 : 2,22$
$N^2 : S^3$ in $(NH^4)^2S^3O^6 = 1 : 3,42$ gefunden 1 : 2,77.

Das Verhältniss von Stickstoff und Schwefel würde also fast genau einem Gemisch von gleichen Molekülen thioschwefelsaurem und trithionsaurem Ammonium entsprechen (berechnet 1 : 2,82). Das erstere kann aus einem Körper $N^2H^6S^2O^2$ durch Hinzutritt von 1 Mol. Wasser entstehen.

$$N^2H^6S^2O^2 + H^2O = (NH^4)^2S^2O^3$$

Darnach ist es nicht unwahrscheinlich, dass obige Gleichung annähernd zutrifft, dass aber die dabei entstehende Verbindung sehr leicht unter Wasseranziehung in thioschwefelsaures bezw. polythionsaures Ammonium übergeht.

IV.

Ueber einige Derivate der aliphatischen Amine.

Bei der Entdeckung des Thionylanilins fand A. Michaelis*), dass bei der Vereinigung von Thionylanilin und Anilin unter Zusatz von wasserhaltigem Aether nach der Gleichung:

$$C^6H^5N:SO + C^6H^5NH^2 + H^2O = 2\,C^6H^5NH^2,SO^2$$

eine feste, weisse Substanz entstand, welche sich mit dem von Schiff**) dargestellten schwefligsauren Anilin $2\,C^6H^5NH^2,SO^2$ als identisch erwies.

Man erhält diese Verbindung auch durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine wässrige oder ätherische Lösung von Anilin.

Ausser dieser Verbindung, bei welcher sich zwei Moleküle Base mit einem Molekül SO^2 verbinden, ist auch noch eine andere bekannt, welche aus gleichen Molekülen Base und Säure besteht $C^6H^5NH^2,SO^2$.

Boessneck***) erhielt diesen Körper sehr schön, indem er gleiche Theile Pottasche und Anilin mit Wasser übergoss und durch Einleiten von Schwefeldioxyd und durch Erwärmen in Lösung brachte.

Es krystallisirt das Anilinsulfit beim Erkalten in wunderschön ausgebildeten Krystallen aus.

Da dasselbe leicht löslich in Wasser ist, so kann man diese Löslichkeit durch Zusatz eines andern Sulfits verringern; aus diesem Grunde nahm Boessneck den Zusatz von Pottasche. Sobald man die Krystalle aus der Lösung entfernt, geben sie

*) Berl. Ber. 24. 749.

**) Ann. d. Chem. u. Ph. 140. 125.

***) Berl, Ber. 21. 1910.

schweflige Säure ab und gehen in die erstere Verbindung über, so dass eine Analyse nur ungenaue Resultate ergab. Man fand jedoch weit mehr Schwefel, als der Prozentgehalt des Schwefels vom schwefligsauren Anilin betrug, so dass für das Anilinsulfit die Formel $C^6H^5NH^2,SO^2$ sehr wahrscheinlich ist.

Fischer*) stellte aus dem Phenylhydrazin mittelst Schwefeldioxyd ähnliche Körper dar. Er zeigte, dass sich das Phenylhydrazin mit Schwefeldioxyd in zwei Verhältnissen verbindet, indem die additionellen Verbindungen $C^6H^5NH.NH^2,SO^2$ und $(C^6H^5NHNH^2)^2SO^2$ entstehen. Erstere bildet sich beim Einleiten des Schwefeldioxyds in die ätherische Lösung von Phenylhydrazin, letztere beim Liegen der ersteren an der Luft unter Abgabe von schwefliger Säure.

Man kann diese Verbindung auch direkt erhalten**), wenn man eine alkoholische Lösung von Phenylhydrazin mit Schwefeldioxyd sättigt und die klare Flüssigkeit an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Sie krystallisirt dann in schönen, weissen Täfelchen aus, die sich ohne zu schmelzen unter Schwärzung zersetzen.

Ich stellte nun aus den aliphatischen Aminen mittelst Schwefeldioxyd diesen völlig analoge Körper dar.

Aethylamin und Schwefeldioxyd.

Aethylthionaminsäure, Aethylaminsulfit.

$C^2H^5NH^2,SO^2$.

Zu der in einer Eismischung stehenden mit wasserfreiem Aether verdünnten Lösung von Aethylamin leitete ich völlig trocknes Schwefeldioxyd. Es schied sich sofort ein weisses Pulver aus, welches, nachdem ich das Schwefeldioxyd so lange eingeleitet hatte, dass die Lösung nicht mehr nach der Base

*) Ann. d. Chem. u. Ph. 190. 124.

**) Berl. Ber. 23. 475a.

roch. schnell abfiltrirte, mit Aether nachwusch und im Exsikkator durch Absaugen von Aether befreite.

Sofort analysirt, erhielt ich einen auf obige Formel stimmenden Prozentgehalt an Schwefel.

Beim Durchleiten des Schwefeldioxyds durch Schwefelsäure, um dasselbe zu trocknen, ist es nothwendig, hinter den beiden Waschflaschen noch einen Chlorcalciumthurm einzuschalten. Die Entwicklung geht im Anfang so stürmisch, dass Spuren von Schwefelsäure mit hinübergerissen würden, wodurch man durch Bildung des schwefelsauren Salzes völlig ungenaue Resultate erhielte.

Zur Bereitung der schwefligen Säure benutzte ich die käufliche Lösung von Natriumbisulfit, zu der ich aus einem Tropftrichter konzentrirte Schwefelsäure fliessen liess; man kann auf diese Weise den Gasstrom leicht reguliren.

Da das Aethylaminsulfit sehr hygroskopischer Natur ist und bei kurzem Liegen an der Luft schon völlig zerfliesst, so war eine genaue Analyse sehr schwer ausführbar.

Von mehreren Schwefelbestimmungen, die ich durch Zersetzung der Substanz mittelst reiner aus metallischem Natrium hergestellter Natronlauge in einer Stöpselflasche vornahm, erhielt ich als genauste Bestimmung eine Differenz von 0,69 % S.

Angewandte Substanz	= 0,3303
Gefunden $BaSO^4$	= 0,6894
Gefunden S %	= 28,66
Berechnet S %	= 29,35.

Normalpropylthionaminsäure, Normalpropylaminsulfit.

$n CH^3 CH^2 CH^2 NH^2, SO^2$.

Die Verbindung wurde genau so dargestellt, wie die erstere. Nachdem sie abfiltrirt und mit Aether etwas gewaschen war, wurde sie in den Exsikkator gebracht, vom Aether befreit und sofort analysirt.

Auch diese Verbindung gab keine ganz genaue Bestimmung, jedoch war eine andere Zusammensetzung garnicht möglich, weil der Prozentgehalt zwischen obiger Formel und der Verbindung

aus zwei Molekülen Base und einem Molekül Schwefeldioxyd um 9%, während das Gemisch beider von der Formel $C^3H^7NH^2$, SO^2, $2C^3H^7NH^2$, SO^2 um 5% differirt.

Schwefelbestimmung.

Angewandte Substanz	= 0,1125
Gefunden Ba SO^4	= 0,2087
Gefunden S%	= 25,47
Berechnet S%	= 26,0.

Isobutylthionaminsäure, Isobutylaminsulfit.

$i(CH^3)^2CHCH^2NH^2, SO^2$.

Das Verfahren der Darstellung war wiederum dasselbe. Das Isobutylaminsulfit zeigte sich etwas beständiger, wie die vorher dargestellten Verbindungen, es war nicht so hygroskopisch und konnte deshalb auch hiermit der Versuch gemacht werden, ob diese Verbindungen, analog den Schwefelverbindungen des Phenylhydrazins, schweflige Säure an der Luft verlieren und übergehen in die Verbindungen der allgemeinen Formel $(RNH^2)^2SO^2$. Es zeigte sich, dass wenn die Schwefelbestimmung nicht unmittelbar nach der Darstellung ausgeführt wurde, stets zu wenig Schwefel für die Formel $C^4H^9NH^2SO^2$ erhalten wurde.

Die Analyse, welche ich nun nach längerem Liegen der Verbindung im Exsikkator vornahm, gab mir nahezu den Prozentgehalt der Verbindung aus 2 Mol. Base und 1 Mol. SO^2 bestehend, welche als **Isobutylthionaminsaures Isobutylamin** aufzufassen wäre.

Es wurden angewandt 0,2002 Substanz und gefunden 0,2354 gr Ba SO_4, was einem Prozentgehalt von 16.1 entspricht.

Die Verbindung $(C^4H^9NH^2)^2SO^2$ erfordert 15.2%, während obige Formel 23% S verlangt.

Die Analyse, welche gleich nach der Darstellung ausgeführt wurde, ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz	= 0,1115
Gefunden Ba SO^4	= 0,1859
Gefunden S%	= 22,89
Berechnet S%	= 23,33.

Normalamylthionaminsäure, Normalamylaminsulfit.

$CH^3(CH^2)^3CH^2NH^2,SO^2$.

Es zeigte sich diese Verbindung als die beständigste von allen Sulfiten, und erzielte ich auch mit ihr die genauesten Resultate.

I. Schwefelbestimmung.

Angewandte Substanz	= 0,219
Gefunden Ba SO^4	= 0,3303
Gefunden $S^0/_0$	= 20,68
Berechnet $S^0/_0$	= 21,11.

II. Schwefelbestimmung.

Angewandte Substanz	= 0,2162
Gefunden Ba SO^4	= 0,3266
Gefunden $S^0/_0$	= 20,74
Berechnet $S^0/_0$	= 21,11.

Die Konstitution dieser Verbindungen ist vielleicht:

$$SO < \begin{matrix} OH \\ NHR \end{matrix} \text{ oder } SO^2 < \begin{matrix} H \\ NHR. \end{matrix} \text{ resp. } SO^2 < \begin{matrix} NH^3R \\ NHR \end{matrix}$$

Bei der Bezeichnung dieser Substanzen als Sulfite hat man dieselben nicht als Salze der schwefligen Säure aufzufassen, sondern wie schon der synonyme Ausdruck angiebt als Thionaminsäuren oder deren Salze.

V.

Condensationsprodukte.

Verbindungen der Thionylamine mit Benzaldehyd,

Schiff*) wollte untersuchen, ob die Anilinsulfite in ähnlicher Weise, wie die Salze schwächerer Säuren mit den Aldehyden unter Abscheidung von Säure und Wasser sich zu Diamiden umsetzten und fand hierbei, dass die Sulfite einzelner organischer Basen genau ebenso mit den Aldehyden reagirten, wie die alkalischen Bisulfite.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 140. 127.

Er erhielt durch Einwirkung von Acetaldehyd auf eine ätherische Lösung des wasserfreien Anilinsulfits die Verbindung:

$$C^6H^5NH^2, CH^3COH, SO^2,$$

also aus gleich viel Molekülen der einzelnen Constituenten bestehend. Oenanthaldehyd und Benzaldehyd wirken auf Anilinsulfit weniger energisch wie Acetaldehyd.

Aus der ätherischen Lösung des wasserfreien Sulfits erhielt er eine Verbindung, deren Zusammensetzung von der mit Acetaldehyt dargestellten wesentlich abwich. Während nämlich in allen hierher gehörigen bis dahin bekannten Verbindungen die Base als Bisulfit enthalten ist, war sie in letzter Verbindung als neutrales Sulfit vorhanden.

Dieselbe hatte demnach die Zusammensetzung

$$2\,C^6H^5NH^2, 2\,C^6H^{13}COH, SO^2.$$

Die Verbindung mit Benzaldehyd fand Schiff dieser analog zusammengesetzt

$$2\,C^6H^5NH^2, 2\,C^6H^5COH, SO^2.$$

Auch beim Toluidin fand er ein ähnliches Verhalten zum Benzaldehyd wie beim Anilin.

Er analysirte die Verbindung von Toluidinsulfit und Benzaldehyd und fand dem Schwefelgehalt entsprechend die Formel:

$$2\,C^6H^4CH^3NH^2, 2\,C^6H^5COH, SO^2.$$

Obige Verbindung, welche durch Einwirkung von Benzaldehyd auf eine ätherische Lösung des wasserfreien Anilinsulfits erhalten war, stellte Michaelis*) aus gleichen Molekülen Thionylanilin und Anilin, welche in Alkohol gelöst wurden und durch Hinzufügung von Benzaldehyd dar.

Er erhielt einen festen, weissen Körper, der abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem umkrystallisirt in feinen, verfilzten Nadeln krystallisirte.

Jedoch wies Michaelis nach, dass die von Schiff aufgestellte Formel unrichtig sei. Eine vollständige Analyse führte ihn zu der Formel:

*) Berl. Ber. 24. 748.

$$2\,C^6H^5NH^2, C^6H^5COH, SO^2,$$

er nannte diese Verbindung schwefligsaures Benzanilin, welches unter Aufnahme von Wasser, das dem angewandten Alkohol entnommen wird, entsteht, nach der Gleichung:

$$C^6H^5N{:}SO + C^6H^5NH^2 + C^6H^5COH + H^2O = 2\,C^6H^5NH^2, C^6H^5COH, SO^2.$$

Das schwefligsaure Benzanilin schmilzt bei 124° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Es ist löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol und lässt sich aus beiden Lösungsmitteln umkrystallisiren.

Die Bedingung, welche erforderlich ist, um diese Verbindung entstehen zu sehen, ist das Vorhandensein von Wasser, fehlt dieses, so entsteht unter Wasseraustritt das Benzilidenanilin

$$C^6H^5CH{:}NC^6H^5.$$

Die Konstitution dieser und ähnlicher Verbindungen ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Man kann zwei Auffassungen geltend machen, am wahrscheinlichsten ist die, dass man das Anilinsulfit als Anilinsalz der Phenylthionaminsäure auffasst, wonach die Konstitutionsformel diese:

$$C^6H^5N \begin{cases} SOONH^3C^6H^5 \\ CH < \begin{matrix} OH \\ C^6H^5 \end{matrix} \end{cases}$$

sein würde.

Der anderen Auffassung liegt die Harnstofformel zu Grunde, die zu der Konstitution

$$S(OH)^2 \begin{cases} NHC^6H^5 \\ N(CH < \begin{matrix} OH \\ C^6H^5 \end{matrix}) C^6H^5 \end{cases}$$

führen würde.

Zu ähnlichen Verbindungen, wie das schwefligsaure Benzanilin, gelangte ich beim Zusammenbringen der aliphatischen Thionylamine mit Benzaldehyd.

Eine nähere Untersuchung ergab folgende Resultate:

Benzaldehyd-Isobutylthionaminsäure.

$(CH^3)^2 CH\,CH^2 NH^2, C^6 H^5 COH, SO^2$.

Von allen aliphatischen Thionylverbindungen gab das Thionyl-iso-butylamin die beste Ausbeute und zeigte sich als der am relativ beständigste Körper.

Ich ging daher bei der Darstellung der Condensationsprodukte von diesem aus und verfuhr in der Weise, dass ich zu einer bestimmten Menge Thionyl-iso-butylamin ungefähr ebensoviel Benzaldehyd zufügte.

Es wirkt das Benzaldehyd sehr lebhaft auf die Thionylverbindung ein, und scheidet sich unter Erwärmen ein fester Körper ab, der, nach dem Auswaschen mit Aether und Absaugen desselben im Exsikkator aus Alkohol umkrystallisirt, sich durch die Analyse als eine aus gleichen Molekülen Benzaldehyd, Base und Schwefligsäureanhydrid bestehende Verbindung erwies.

Der Schmelzpunkt lag bei 116°—117°. Die Bildung geht vor sich nach der Gleichung:

$$C^4 H^9 N : SO + C^6 H^5 COH + H^2 O = C^4 H^9 NH^2, C^6 H^5 COH, SO^2.$$

Das zur Entstehung dieser Verbindung nöthige Wasser wird dem Benzaldehyd, welcher, wenn er nicht vorher sorgfältig getrocknet, niemals wasserfrei ist, entnommen.

Mehrere Verbrennungen, die ich mit dem Körper im geschlossenen Rohr mit körnigem und pulverförmigem Bleichromat versuchte, gaben stets einen viel zu geringen Kohlenstoffgehalt.

Erst als ich die Substanz mit Kaliumbichromat und pulverförmigem chromsauren Blei im Wägegläschen mischte und sehr langsam verbrannte, erhielt ich den auf obige Formel stimmenden Prozentgehalt an Kohlenstoff.

Ich verbrannte 0,1572 gr Substanz und erhielt

0,1047 Wasser

und 0,3114 Kohlensäure

Erhalten: H = 7,40. C = 54,02.

Berechnet: H = 6,99. C = 54,3.

Die Schwefelbestimmungen im geschlossenen Rohr mittelst Brom und Wasser auf 150° vier bis fünf Stunden erhitzt, gaben folgende Resultate:

I.

Angewandte Substanz = 0,1034
Gefunden $BaSO^4$ = 0,1025
Gefunden S% = 13,35
Berechnet S% = 13,1

II.

Angewandte Substanz = 0,1025
Gefunden $BaSO^4$ = 0,1170
Gefunden S% = 12,94
Berechnet S% = 13,1.

Eine Stickstoffbestimmung, ausgeführt mit 0,071 Substanz im Kohlensäurestrom und vorgelegter reduzirter Kupferspirale, gab 3,6 ccm Stickstoff bei 19° und 761 mm Druck = 5,83% N.

Berechnet = 5,76% N.
Gefunden = 5,83% N.

Die Formel:

$C^{11}H^{17}NSO^3$

verlangt:	Gefunden:
C: 54,3	54,02
H: 6,99	7,40
N: 5,76	5,83
S: 13,1	13,1 (als Mittel).

Die Konstitution ist sehr wahrscheinlich:

$$C^4H^9N\begin{cases} SO^2H \\ CH < \begin{matrix} OH \\ C^6H^5 \end{matrix} \end{cases}$$

Dieselbe Verbindung liess sich auch darstellen, wenn ich das Iso-butylaminsulfit in wenig Alkohol löste und mit Benzaldehyd versetzte.

Nach einiger Zeit schied sie sich in Form von glänzenden Krystallblättchen ab, welche, abfiltrirt, mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, denselben Schmelzpunkt hatten, wie die aus der Thionylverbindung gewonnenen Krystalle.

Die Eigenschaften beider Verbindungen sind ebenfalls völlig gleich. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aethyl- und Petroläther oder Benzol.

Der Geruch ist aromatisch nach Benzaldehyd und die Reaktion deutlich sauer.

Sowohl mit Schwefelsäure, als auch mit Natronlauge gekocht, tritt ein Zerfall in die Componenten ein.

Auch schon durch Ammoniak wird die Verbindung zerstört.

Eine Stickstoffbestimmung im Kohlensäurestrom und vorgelegter reduzirter Kupferspirale gab bei Anwendung von 0,1541 Substanz 7,7 ccm Stickstoff bei 8° und einem Barometerstand von 760 mm = 6,03% N.

Berechnet: 5,76
Gefunden: 6,03.

Benzaldehyd-nPropylthionaminsäure.

$CH^3 CH^2 CH^2 NH^2, C^6 H^5 COH.SO^2$.

Ich stellte diese Verbindung in ganz analoger Weise dar, indem ich ebenfalls wieder gleiche Mengen Thionylamin und Benzaldehyd vereinigte, den entstandenen Krystallbrei auf ein Filter brachte, mit Aether auswusch und aus Alkohol umkrystallisirte. Der Schmelzpunkt lag bei 96°.

Die Eigenschaften waren dieselben, wie die der Butylverbindung, nur schienen die Krystalle weniger beständig zu sein und leicht Feuchtigkeit anzuziehen.

Die Verbindung war auch in kaltem Wasser äusserst leicht löslich, während die vorhin beschriebene erst durch längeres Schütteln in Lösung ging. Beim Kochen mit Wasser zersetzte sie sich unter Abscheidung von Benzaldehyd. Auf Zusatz von Schwefelsäure tritt schon in der Kälte der Geruch nach schwefliger Säure auf, während dieser bei der Butylverbindung erst beim Kochen wahrgenommen werden konnte.

Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$C^3 H^7 N : SO + C^6 H^5 COH + H^2 O = C^3 H^7 NH^2, C^6 H^5 COH, SO^2$.

Eine Stickstoffbestimmung mit körnigem und pulverförmigen Kupferoxyd im Kohlensäurestrom und vorgelegter reduzirter Kupferspirale gab bei Anwendung von 0,1502 Substanz 8,08 ccm N bei 13° und einem Barometerstand von 760 mm = 6,35% N.

Berechnet = 6,11% N.
Erhalten = 6,35% N.

Benzaldehyd-nAmylthionaminsäure.

$CH^3(CH^2)^3CH^2NH^2,C^6H^5COH,SO^2$.

Auch hier verfuhr ich wieder in derselben Weise bei der Darstellung wie bei den vorhergehenden Verbindungen, indem ich das Benzaldehyd zum Thionylamylamin fügte, die erstarrte Masse auf ein Filter spülte, mit Aether auswusch und aus Alkohol umkrystallisirte.

Der Prozess verlief nach der Gleichung:

$$C^5H^{11}N:SO + C^6H^5COH + H^2O = C^5H^{11}NH^2,C^6H^5COH,SO^2.$$

Der Schmelzpunkt lag bei 113°.

In ihren Eigenschaften zeigte sich diese Verbindung der Isobutylverbindung völlig analog.

Sie löste sich auch erst bei längerem Schütteln in kaltem Wasser oder Alkohol, war unlöslich in Aethyl- oder Petroläther und in Benzol.

Mit Schwefelsäure oder Natronlauge trat eine Spaltung in ihre Constituenten ein.

Eine Schwefelbestimmung im geschlossenen Rohr mittelst Brom und Wasser auf 180° vier bis fünf Stunden erhitzt, ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz	=	0,2213.
Gefunden $BaSO^4$	=	0,1965.
Gefunden $S^0/_0$	=	12,19.
Berechnet $S^0/_0$	=	12,45.

VI.

Verbindungen der Condensationsprodukte mit Anilin.

Benzaldehyd-Isobutylthionaminsaures Anilin.

$(CH^3)^2CH\,CH^2NH^2,SO^2,C^6H^5COH,C^6H^5NH^2$.

Ich stellte diese Verbindung in der Weise dar, dass ich das Condensationsprodukt, die Benzaldehyd-Isobutylthionamin-

säure in möglichst wenig Wasser löste und einige Tropfen Anilin zufügte.

Nach kurzer Zeit erstarrte die Masse zu einem aus fein filzartigen Nadeln bestehenden Krystallbrei, welcher auf ein Filter mit Aether gespült und so lange damit gewaschen wurde, bis er vom überschüssigen Anilin befreit war.

Aus Wasser umkrystallisirt, lag der Schmelzpunkt bei 160°.

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Alkalien und Säuren wird sie zersetzt, indem sie dabei in ihre Componenten zerfällt.

Eine Stickstoffbestimmung von 0,2340 g Substanz mit pulverförmigem Kupferoxyd gemischt im Kohlensäurestrom und vorgelegter reduzirter Kupferspirale gab 16,8 ccm N bei 13° und 755 mm Druck = 8,42% N.

Berechnet: 8,33% N
Erhalten: 8,42% N.

Benzaldehyd-nPropylthionaminsaures Anilin.

$CH^3CH^2CH^2NH^2,SO^2,C^6H^5COH,C^6H^5NH^2$.

Die Verbindung wurde analog der vorhergehenden dargestellt, indem das Condensationsprodukt in wenig Wasser gelöst und einige Tropfen Anilin zugefügt wurden.

Auch hier entstand nach kurzer Zeit ein der vorigen Verbindung ähnlicher Krystallbrei, welcher mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt wurde.

Der Schmelzpunkt lag bei 145°. Die Reaktion verlief nach der Gleichung:

$$C^3H^7NH^2,C^6H^5COH,SO^2 + C^6H^5NH^2 = C^3H^7NH^2,SO^2,C^6H^5COH,C^6H^5NH^2.$$

Eine Schwefelbestimmung im geschlossenen Rohr mittelst Brom und Wasser auf 180° erhitzt, ergab bei Anwendung von 0,1766 Substanz

0,1271 Ba SO^4 entsprechend
9,88% S

berechnet 9,93% S.

Benzaldehyd- nAmylthionaminsaures Anilin.

$CH^3(CH^2)^3CH^2NH^2,SO^2,C^6H^5COH,C^6H^5NH^2$.

Auch hier verfuhr ich bei der Darstellung wieder in derselben Weise. Die Reaktion war genau dieselbe, sie verlief nach der Gleichung:

$$C^5H^{11}NH^2,SO^2,C^6H^5COH + C^6H^5NH^2 =$$
$$C^5H^{11}NH^2,SO^2,C^6H^5COH,C^6H^5NH^2.$$

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 138°.

Eine Stickstoffbestimmung von 0,2782 Substanz bei 16° und 762 mm Druck gaben 19,7 ccm Stickstoff, entsprechend 8.27% N.

Berechnet 8,00% N
Gefunden 8,27% N.

VII.

Einwirkung von Thionylchlorid auf Diäthylhydrazin.

Thionyl-Diäthylhydrazon.

$(C^2H^5)^2N.N:SO$.

Die mit Sauerstoff verbundenen Reste der Aldehyde und Ketone haben bekanntlich die Eigenschaft, in das Phenylhydrazin an Stelle von zwei Wasserstoffatomen einzutreten.

A. Michaelis*) fand nun, wie schon oben angeführt, dass diese Eigenschaft nicht allein kohlenstoffhaltigen Resten zukommt, sondern dass auch das zweiwerthige Radikal des Thionylchlorids, das Thionyl = SO, dazu befähigt sich erwies.

Es sei mir gestattet auf diese Thatsache etwas näher, wie es in der Einleitung geschehen und namentlich hinsichtlich der Wichtigkeit derselben für die Natur der schwefligen Säure einzugehen.

Wie zuerst von Odling**) ausgesprochen, lässt sich die (hypothetische) schweflige Säure, welcher die Constitutionsformel

*) Berl. Ber. 22. 2228b.
**) Ruhl. Inaug. Diss. R. 1891.

HSO^2OH zukommt, als eine Aldehydsäure analog der Ameisensäure betrachten $HCOOH$ und steht zur Schwefelsäure in derselben Beziehung, wie ein Aldehyd zu einer Säure, und zwar verhält sich die schweflige Säure HSO^2OH zur Schwefelsäure $HOSO^2OH$, wie Acetaldehyd $HCOCH^3$ zur Essigsäure $HOCOCH^3$.

Bei den Kondensationen von Aldehyden mit Phenylhydrazin tritt in das Hydrazin der mit 1 Atom O verbundene Rest ein. Bei der schwefligen Säure würde dies der Rest $HSOOH$ sein.

Es verhält sich nun $HSOOH$ zum Thionyl SO, wie HSO^2OH zum Schwefligsäureanhydrid SO^2. Es lässt sich demnach das Thionyl als das Anhydrid eines Aldehydrestes betrachten. Man kann das Thionyl aber auch als Radikal der symmetrischen schwefligen Säure $SO<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ auffassen, welche in Form ihres Aethylesters ja bekannt ist. Jedoch überwiegt die Aldehydnatur dieser Säure, dafür entscheidet die Thatsache, dass es sich in die Hydrazine wie ein Aldehyd einführen lässt. Ebenso wie in das Phenylhydrazin lässt sich das Thionyl auch in die sekundären aromatischen Hydrazine einführen, so dass also neben dem Thionylphenylhydrazon $C^6H^5NHN{:}SO$ sich leicht ein Thionyläthylphenylhydrazon $C^6H^5NC^2H^5N{:}SO$ erhalten lässt.

Es war gewiss von Interesse, zu erfahren, ob diese Reaktion allgemein Gültigkeit habe, d. h. ob auch in den primären, sowie sekundären Hydrazine der aliphatischen Reihe dieselbe Umsetzung stattfinden würde.

Da bei den primären und sekundären Hydrazinen der aromatischen Reihe dieselbe Reaktion eintrat, so musste es auch bei den aliphatischen vollkommen gleich sein, ob ich das primäre oder sekundäre dieser Einwirkung unterzog.

Da letzteres leichter zugänglich ist, liess ich Thionylchlorid darauf einwirken und gestatte mir, in Folgendem den vollständigen Verlauf der Reaktion darzulegen.

Das sekundäre Aethylhydrazin stellte ich mir nach der von Fischer*) angegebenen Vorschrift aus der Nitrosoverbindung in folgender Weise dar:

*) Ann. d. Chem. u. Ph. 199. 309.

Dreissig Gramm Nitrosodiäthylin vermischte ich mit 300,0 Wasser, setzte hierzu 150,0 Zinkstaub und allmählich unter häufigem Umschütteln 150,0 50% Essigsäure, wobei die Temperatur 30° nicht übersteigen darf.

Nach circa zwei Stunden erwärmte ich die Lösung zur Beendigung der Reaktion auf 50° und fügte noch etwas Zinkstaub und Säure zu, bis der Geruch nach der Nitrosoverbindung verschwunden war.

Zur Entfernung des Zinkstaubs versetzte ich die durch basische Zinksalze dickliche Flüssigkeit mit Salzsäure bis zur Klärung, kolirte noch heiss und destillirte nach Abstumpfung der Salzsäure mit Natronlauge im Ueberschuss direkt aus einer kupfernen Destillationsblase über freiem Feuer.

Das Destillat enthielt ausser dem Hydrazin Ammoniak und Diäthylamin.

Die Bildung dieser Produkte geht nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$(C^2H^5)^2N:NO + 4H = (C^2H^5)^2NNH^2 + H^2O$$

$$(C^2H^5)^2N:NO + 6H = (C^2H^5)^2NH + NH^3 + H^2O.$$

Zur Entfernung des Ammoniaks neutralisirte ich mit Salzsäure und dampfte über freiem Feuer bis zur Syrupskonsistenz ein. Beim Erkalten schied sich der Salmiak krystallinisch ab und blieb beim Filtriren theils auf dem Filter, theils in der Schaale zurück.

Das Filtrat versetzte ich nun mit festem Aetzkali, worauf sich das Gemisch von Diäthylhydrazin und Diäthylamin als farbloses Oel abschied.

Eine Trennung beider Basen schien mir nicht erforderlich zu sein, weil Thionylchlorid mit Diäthylamin kein Thionylderivat bildet, indem es ja nur an Stelle von zwei mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatomen eintritt.

Ich unterwarf daher das erhaltene Oel der Destillation und fing das von 90°—100° Uebergehende auf. Der Siedepunkt lag zwischen 96° und 99°.

Da das Diäthylhydrazin äusserst hygroskopisch ist, so bewahrte ich es, bevor ich es zu meinem Versuch verwandte, längere Zeit über wasserfreiem Baryt auf, weil, wie Fischer an-

giebt, durch Aetzkali sich die letzten Spuren von anhaftenden Wasser nicht entfernen lassen.

Bei der Darstellung des Hydrazons verfuhr ich folgendermassen:

Fünf und ein halbes Gramm Diäthylhydrazin verdünnte ich mit 50,0 Aether und liess aus einem Scheidetrichter 2,5 gr Thionylchlorid, welches mit 5,0 Aether verdünnt war, langsam tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln und beständiger Kühlung einer Eismischung zufliessen. Die Reaktion ging auf diese Weise ganz glatt von Statten. Schon nach den ersten Tropfen färbte sich der Kolbeninhalt unter Abscheidung des salzsauren Salzes tief gelb und war gegen Ende der Reaktion breiförmig erstarrt.

Ich setzte nun noch etwas Aether zu, schüttelte gut durch und liess eine bis zwei Stunden stehen, um den Niederschlag dichter werden zu lassen und das Filtriren zu erleichtern. Das salzsaure Diäthylhydrazin wusch ich beim Filtriren noch mehrmals mit Aether aus und destillirte den Aether aus dem Wasserbade dann ab.

Es blieb eine tief dunkelrothe Flüssigkeit von merkaptanartigem Geruche zurück, die ich im Vakuum durch Absaugen und Hineinstellen des Kolben in heisses Wasser vom Aether völlig befreite.

Da bei der Anwendung einer so kleinen Menge von Hydrazin auch die Ausbeute dementsprechend nicht gross sein konnte, so schien mir der Versuch nicht räthlich, das Thionyl-Hydrazon zu destilliren, weil die aromatischen Hydrazone sich wohl mit Wasserdampf übertreiben lassen, bei der Destillation aber zerstört werden.

Die angestellte Schwefelbestimmung ergab jedoch eine Differenz von 0,95 %.

Angewandte Substanz	= 0,6978
Gefunden Ba SO^4	= 1,1655
Gefunden S %	= 22,93
Berechnet S %	= 23,88.

Da diese Analyse mit grösster Genauigkeit und Vorsicht ausgeführt war, so war der Beweis geliefert, dass das Hydrazon auf diese Weise nicht rein zu erhalten war, und unterwarf ich es daher auf die Gefahr hin, dass es sich zersetzten könnte, der Destillation im Vacuum.

Bei sehr niedrigem Druck, bei 20 mm ging es bei 73° unzersetzt über.

Der Prozess verlief nach der Gleichung:

$$3(C^2H^5)^2N.NH^2 + SOCl^2 = (C^2H^5)^2N.N:SO + 2(C^2H^5)^2NNH^3Cl.$$

Es bildete ein völlig farbloses Oel, welches specifisch schwer im Wasser sofort untersank und sich dann allmählich löste.

$$(C^2H^5)^2NN:SO + H^2O = (C^2H^5)^2NNH^2, SO^2$$

Mit Natronlauge versetzt, trat der Geruch nach Hydrazin auf:

$$(C^2H^5)^2NN:SO + 2NaOH = (C^2H^5)^2NNH^2 + SO^3Na^2.$$

Ein Theil hiervon reduzirte Fehlings-Lösung sofort, ein anderer Theil mit Schwefelsäure versetzt, erzeugte Entwicklung von schweflicher Säure.

Der Geruch war schwach aromatisch.

Schwefelbestimmung:

Angewandte Substanz	= 0,5735
Gefunden $BaSO^4$	= 0,9941
Gefunden $S^0/_0$	= 23,799
Berechnet $S^0/_0$	= 23,880.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität **Rostock** auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. **A. Michaelis** ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht diesem, meinem hochverehrten Lehrer, für das lebhafte Interesse, welches er an dieser Arbeit nahm, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Rostock, im December 1892.

Der Verfasser.